

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Patentschrift DE 197 45 602 C 1

Int. Cl.⁶
C 23 C 18/44
C 23 F 17/00
C 25 D 3/54

Aktenzeichen: 197 45 602.2-48
Anmeldetag: 8.10.97
Offenlegungstag: -
Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 7. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(1) Patentinhaber:

Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

(2) Vertreter:

Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489
Berlin

(3) Erfinder:

Backus, Petra, 10777 Berlin, DE; Wunderlich,
Christian, 16727 Veiten, DE; Mahkow, Hartmut,
12159 Berlin, DE

**(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**

DE	42 02 842 C ¹
GB	10 22 061
US	54 70 381
US	53 64 460
US	53 18 621
US	52 02 151
WO	92 02 663 A
WO	92 06 398 A

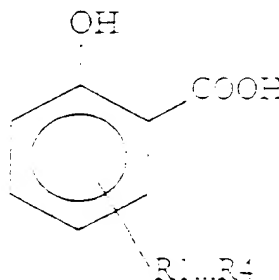
(8) Verfahren und Lösung zur Herstellung von Goldschichten

Auf Metallstrukturen von elektrischen Schaltungsträgern wird üblicherweise eine Schichtkombination aus Nickel und Gold für die Weiterverarbeitung aufgebracht. Die hierfür verwendeten Bäder zum stromlosen Vergolden weisen folgende Nachteile auf: Die Bäder sind nicht ausreichend stabil und neigen daher zum Wildwuchs an nicht zu vergoldenden Stellen des Schaltungsträgers, die erreichbaren Goldschichtdicken sind für bestimmte Anwendungen nicht groß genug und beim Abscheiden dickerer Schichten wird die Nickelschicht so stark korrodiert, so daß die Goldschicht nicht mehr ausreichend auf der Unterlage haftet.

Diese Probleme werden mit einem Verfahren zur Herstellung von Goldschichten gelöst, in dem

a) auf das Werkstück zunächst Palladiumschichten aufgebracht werden

b) eine wäßrige Lösung, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Gold(III)- oder Gold(III)-Ionen enthaltenden Verbindungen und zusätzlich mindestens eine organische Verbindung aus der Gruppe der Ameisensäure, der aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel



wobei R₁...R₄ = H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, OH sind, sowie Salzen, Estern oder Amiden dieser Verbindungen verwendet;

b) die Lösung mit pH-Einstellmitteln auf einen pH-Wert von 1 bis 6 eingestellt und

c) das Werkstück mit der Lösung in Kontakt gebracht wird.

Zur Herstellung von Kleb- und lötlackfähigen Oberflächen auf Leiterplatten und anderen elektronischen Bauteilen sowie zur Erzeugung von elektrischen Kontakten werden Goldschichten eingesetzt. Diese wurden bislang auf elektrolytischem Wege hergestellt. Jedoch weisen die Verfahren, bei denen die elektrolytische Goldabscheidung eingesetzt werden kann, erhebliche Nachteile auf. In vielen Fällen kann Gold gar nicht elektrolytisch abgeschieden werden, da elektrisch voneinander isolierte Flächen vergoldet werden müssen.

Daher wurden stromlose Verfahren entwickelt, bei denen Gold ohne äußere elektrische Kontaktierung aus einer geeigneten Lösung aufgebracht werden kann. Bei derartigen Verfahren eingesetzte Bäder werden insbesondere bei der Herstellung hochwertiger Leiterplatten oder von Schaltungsträgern für integrierte Schaltkreise eingesetzt. Üblicherweise wird die für den Lotprozeß benötigte Endschicht aus stromlos abgeschiedenem Nickel oder einer Nickellegierung und einer darauf abgeschiedenen dünnen Goldschicht gebildet. Die Goldschichtdicke beträgt nur 0,05 bis 0,2 µm. Dünnere Schichten können das darunterliegende Nickel nicht mehr ausreichend schützen. Ohne nachträgliche Schädigung der Nikkelschichten können andererseits auch keine dickeren Schichten abgeschieden werden.

Lösungen zur stromlosen Abscheidung enthalten unter anderem Reduktionsmittel, beispielsweise Ascorbinsäure, Hydrazin, Hydroxylamin, Dimethylamino-, Trimethylaminoboran oder Formaldehyd. Auch Thioharnstoff und dessen Derivate werden als Reduktionsmittel vorgeschlagen.

20 Diese Lösungen enthalten als Goldsalze Komplexverbindungen, beispielsweise Halogeno-, Cyano-, Thiosulfato- oder Sulfitokomplexe.

In US-A-52 02 151 wird ein Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Gold beschrieben, bei dem Gold-(I)-Ionen-Komplexe von Thiosulfat oder Sulfit und als Reduktionsmittel Thioharnstoff, dessen Derivate oder Hydrochinon verwendet werden. Der Lösung kann zur Stabilisierung außerdem zusätzlich Sulfit zugegeben werden. Der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von 7 bis 11. Nach den Angaben in dieser Druckschrift wird Gold mit einer Geschwindigkeit von maximal 1 μm /Stunde auf Nickel-, Kobalt- und Goldschichten abgeschieden. Es wird erwähnt, daß die Abscheidungs-
geschwindigkeit bei einem pH-Wert unterhalb von 7 zu gering sei.

In WO-A-92/00398 ist eine Kombination wässriger Bäder zur stromlosen Goldabscheidung beschrieben. Das Vorbeschichtungsbad enthält Disulfitoaurat-(I)-Komplexe, ein Alkali- oder Ammoniumsulfid als Stabilisator, ein Reduktionsmittel und einen weiteren Komplexbildner. Als Reduktionsmittel werden Aldehyde, beispielsweise Formaldehyd, oder deren Derivate und als weiterer Komplexbildner beispielsweise Ethylendiamin eingesetzt. In einem zweiten Bad sind neben Dicyanoaurat-(I)-Komplexen Kobalt-(II)-Salze und Thioharnstoff enthalten. Die Goldschichten werden wiederum auf Nickel- oder Nickellegierungsoberflächen abgeschieden. Das Vorbeschichtungsbad wird auf einen pH-Wert von höchstens 8 eingestellt.

In US-A-53 18 621 ist eine stromlose Metallabscheidelösung für Silber und Gold beschrieben, die einen nicht-cyanidischen Metallkomplex mit Thiosulfat, Sulfit und Ethyldiamintetraessigsäure als Komplexbildner und mindestens eine Aminosäure zur Erhöhung der Abscheidgeschwindigkeit enthält. Es werden Beispiele zur Bildung von Silberschichten auf mit Nickelschichten überzogenen Kupferoberflächen dargestellt. Die Lösungen weisen einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 und vorzugsweise von 7,5 bis 8,5 auf.

40 In GB-A-1.022.061 ist eine Goldabschidelösung beschrieben, die neben Goldverbindungen zusätzlich chemisch aktive Metallionen zur Unterstützung der Goldabscheidung, beispielsweise Kupferionen, sowie Komplexbildner für die Metallionen, beispielsweise Salicylsäure, enthalten. Der pH-Wert der Abscheidelösung liegt je nach Komplexbildner im Bereich von 6,5 bis 11.

In WO-A-92/02663 ist ein stabiles, stromloses, saures Goldbad beschrieben, das Tetracyanogold-(III)-Komplexe, mindestens einen Carboxyl- und Phosphonsäuregruppen enthaltenden Komplexbildner und Saure enthält, wobei der pH-Wert der Lösung unter 1 eingestellt wird. Die Goldschichten werden beispielsweise auf Eisen/Nickel/Kobalt-Legierungen, Nickel- oder Wolframbeschichtungen mit einer Geschwindigkeit von 0,2 bis 0,5 μm in 30 Minuten abgeschieden.

In US-A-54 70 381 ist eine stromlose Goldabscheidung lösung offenbart, die Tetrachlororogold-(III)-Komplexe oder Gold-(I)-Komplexe mit Thiosulfat oder Sulfat als Komplexbildner, ferner Ascorbinsäure, einen pH-Puffer und Schwefel enthaltende organische Verbindungen zur Stabilisierung der Lösung gegen Selbstzerersetzung enthält. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von 5 bis 9, vorzugsweise von 6 bis 8, eingestellt. Die Goldschichten werden auf ein Substrat aufgebracht, auf das zuerst eine 3 µm dicke Nickel- und danach eine ebenso dicke Goldschicht aufgebracht wurde. Die Abscheidungs-geschwindigkeit beträgt 0,6 bis 1 µm/Stunde.

55 Aus Bädern zur Abscheidung anderer Metalle ist die Verwendung von Komplexbildnern ebenfalls bekannt, beispielsweise aus DE 42 02 842 C1 die Verwendung von β -Alanindiessigsäure bei der stromlosen Abscheidung von Kupfer, wobei als Reduktionsmittel unter anderem Ameisensäure eingesetzt werden kann. Der pH-Wert der Kupferabscheidungs-
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864

Ein weiteres stromloses Goldabscheidebad wird in US-A-53 64 460 beschrieben, das einen Gold-Sulfito-Komplex und ein Reduktionsmittel aus der Gruppe Hydrazin, Ascorbinsäure, Trimethylamino- und Dimethylamunobor enthält. Die Lösung enthält außerdem beispielsweise Aminosäuren oder Aminobenzoesäure zur Erhöhung der Abscheidungs-
geschwindigkeit. Der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von 6 bis 11 und vorzugsweise von 7 bis 9. Die Abscheidungs-
geschwindigkeit beträgt etwa 0,1 bis etwa 5 µm/Stunde. Es wird angegeben, daß sie bei einem pH-Wert unterhalb von 6
zu gering ist. Die Schichten werden auf Kupfer-, Nickel/Bor- oder Nickel/Phosphor-Schichten auf Leiterplatten oder ker-
amischen Chipträgern abgeschieden.

55 Einige der bekannten Abscheidelösungen enthalten neben den Goldsalzen erhebliche Mengen Reduktionsmittel, wie beispielsweise Ascorbinsäure, Borane, Hydrazin oder Formaldehyd. Dies führt jedoch dazu, daß die Lösungen anfällig gegen die Ausfällung metallischen Goldes sind. Um die Stabilität der Lösungen gegen diese Selbstzersetzung zu verbessern, wurden verschiedene Anstrengungen unternommen: Beispielsweise wurden Schwefel enthaltende organische Ver-

einander auf Lösungsgelassen (S. 14, 17, 18), der 2. wurde mechanisch verletzender (S. 14, 17) und 3. mehr auf Lösung beruht (S. 14, 17, 18).

Änderung hat sich herausgestellt, daß die Metallisierung der reduzierten Goldoberfläche sehr schwierig ist. So ist wenigstens eine Teilherstellung eine Ausbuchtung, die bei der Lösung unterworfen wird, eine Ausbuchtung, die gelöst wird, und so weiter, und so weiter, bis hin zu einer vollständigen Auflösung der Oberfläche, die für eine Lösung der Goldabscheidung nicht ausreicht. Der Wert χ ist mit dem Aufwachen in der Herstellung feinststrukturierter elektronischer Bauteile, der Goldabscheidung, die in einem χ auf eine geringe Stabilität in einer Lösung zu vermeiden sind.

Daher sind auch Bäder entwickelt worden, in denen eine Reduktionsmittel enthalten sind. Derartige Bäder enthalten teilweise Palladiumsalz, um den Ladungsaustausch der Goldschichten mit der unedleren Metallschicht zu beschleunigen. Meist wird vorgeschlagen, Goldschichten auf Nickel- oder Nickellegierungsoberflächen anzubringen. Dabei wird Nickel aufgelöst, während von Gold niederschlägt. Daher ist es sehr wichtig, den Goldabscheidungsprozess nach einer bestimmten Zeit zu unterbrechen, um einen zu großen Nickelverlust durch Korrosion zu vermeiden. In diesem Falle könnte die niedergeschlagene Goldschicht den Kontakt zur darunter liegenden Goldschicht verlieren, so daß die Goldschicht abgehoben werden würde. Kommt es zu Goldabhebungen, so wird die Goldschicht für jede weitere Bearbeitung, bei preisweiser Lotanbrücke, wertlos.

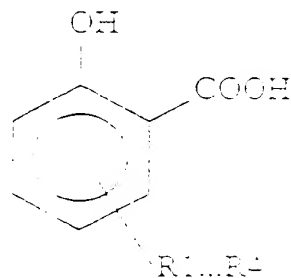
Von den genannten Gründen konnten sich die Endschichten aus Nickel bzw. einer Nickellegierung und einer darunter liegenden Goldschicht nur für Lotanwendungen sowie als Kontaktschicht zum Ultraschallbonden von integrierten Halbleiterschaltkreisen mit der Ultraschall-Bondtechnik durchsetzen. Für Thermosonic-Bondtechniken sind Nickel/Goldschichten jedoch nicht geeignet, da die erreichbare Schichtdicke nicht ausreicht. Für diesen Fall könnten zwar die zuvor erwähnten stromlosen Goldbäder eingesetzt werden, da mit diesen auch dickere Goldschichten hergestellt werden können. Derartige Bäder weisen jedoch die zuvor genannten Nachteile auf. Teilweise sind diese Bäder zudem noch alkalischen und können daher nicht für die Verarbeitung von mit Photo- und Siebdruckresisten versehenen Schaltungen eingesetzt werden.

Auch bei den auf einer Ladungsaustauschreaktion beruhenden Verfahren sind weitere Nachteile beobachtet worden. Selbst bei scheinbar intakten Schichtkombinationen mit Nickel- und Goldschichten wurde bei sehr gründlichen Untersuchungen festgestellt, daß zwar große Bereiche der Nickelschicht uneingeträchtigt bleiben, während sich Nickel in lokal eng begrenzten Bereichen dagegen auflöst. An den Stellen, an denen die Nickelschicht stark angegriffen wird, kann deswegen kein Haftverbund mit der aufwachsenden Goldschicht gebildet werden. Besonders bei der Herstellung hochwertiger feinststrukturierter elektronischer Bauteile führt dies zwangsläufig zum Totalausfall der gesamten Schaltung, da derartige Fehler groß genug sein können, um eine gesamte Funktionsfläche auf der Schaltung unbrauchbar zu machen. Obwohl Bäder ohne Reduktionsmittel eine erhöhte Badstabilität aufweisen, sind sie für eine Anwendung bei der Herstellung feinststrukturierter elektronischer Bauteile daher nicht geeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren und eine chemische Lösung zu finden, mit denen eine Metallisierung auch feinststrukturierter Metallbereiche für elektronische Bauteile möglich ist, wobei zum einen sicher vermieden wird, daß für die Goldabscheidung nicht katalytisch wirkende Bereiche vergoldet werden und bei dem zum anderen Probleme mit der Auflösung der metallischen Unterlage nicht auftreten. Ferner soll mit dem Verfahren auch die Herstellung von Endschichten auf Metallstrukturen möglich sein, die mittels eines Thermosonic-Verfahrens gebondet werden können.

Gelöst wird dieses Problem durch ein Verfahren nach Anspruch 1 und eine wäßrige Lösung nach Anspruch 9. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das Prinzip des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Lösung beruht auf einer katalytisch kontrollierten Abscheidung von Gold. Diese wird insbesondere durch die Abscheidung auf Palladiumoberflächen ermöglicht, wobei eine wäßrige Abscheidungslösung verwendet wird, die mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Gold-(I)- oder Gold-(III)-Ionen enthaltenden Verbindungen mit einem pH-Wert von 1 bis 6 sowie mindestens eine organische Verbindungen aus der Gruppe der Ameisensäure, der aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel:



wobei $R_1 \dots R_4 = H$, Alkyl-, Alkenyl-, Alkaryl-, OH sind, sowie der Salze, Ester oder Amide dieser Verbindungen enthält. Die aromatischen Carbonsäuren können neben der Carbonsäure- und der ortho-ständigen Hydroxygruppe zusätzlich eine oder mehrere Gruppen R_1 bis R_4 enthalten. Als aromatische Carbonsäure ist Salicylsäure besonders gut geeignet.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen organischen Verbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 M/Liter und besonders bevorzugt von 0,05 bis 1,5 M/Liter.

Die Goldschichten werden vorzugsweise durch In-Kontakt-Bringen von zu beschichtenden Palladiumoberflächen mit der Goldabscheidungs- Lösung gebildet. Palladiumschichten können auf einfache Weise, vorzugsweise durch stromlose Abscheidung, hergestellt werden.

Das Verfahren weist verschiedene Vorteile auf:

1. Die Goldabscheidung findet ausschließlich auf den Palladiumschichten statt. Dadurch wird eine Goldabsch-

dung auf anderen Oberflächenbereichen des Werkstückes vermieden.

2. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen organischen Verbindungen aus der Gruppe der Ameisensäure, der aromatischen Carbonsäuren sowie der Salze, Ester und Amide dieser Verbindungen können nicht nur dünne, sondern auch dickere Goldschichten abgeschieden werden. Es wird vermutet, daß diese Zusatzstoffe an den Palladium-

3. Aus demselben Grunde sind die Abscheidebäder sehr stabil gegen eine Selbstzersehung, da nur katalytisch wirkendes Palladium zur Goldreduktion beiträgt.

4. Die Goldabscheidung wird nicht bereits bei Bildung von 0,2 µm dicken Schichten unterbrochen. Offensichtlich reichen auch kleinste Poren in der die Palladiumunterlage abdeckenden Goldschicht aus, um ein Weiterwachsen der Goldschicht zu ermöglichen. Daher kommt die Goldabscheidung erst bei Schichtdicken oberhalb von etwa 1 µm zum Erliegen.

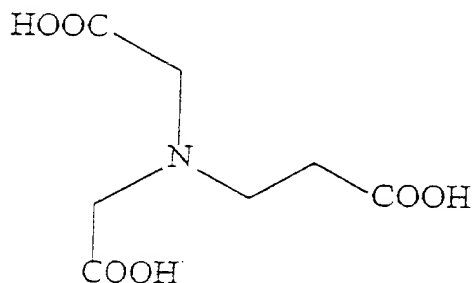
5. Da der pH-Wert der Lösung im sauren Bereich eingestellt werden kann und somit die Metallisierungslösung auch alkalisch entwickelbare Photo- und Siebdruckresiste nicht angreift, können auch feinststrukturierte Metalloberflächen vergoldet werden. Dies hat den Vorteil, daß nicht die gesamte Fläche beispielsweise einer Leiterplatte mit Gold beschichtet werden muß. Es reicht aus, lediglich die für einen Bond- oder Lötprozeß benötigten Metallstrukturen zu vergolden, wobei vorzugsweise auch die Flanken der Metallstrukturen mitbeschichtet werden.

Es werden Goldschichten mit einer Dicke von 0,3 bis 0,8 µm abgeschieden. Auch dickere Schichten können erzeugt werden. Jedoch sind diese für die genannten Einsatzgebiete nicht erforderlich. Durch deren Bildung würden zu hohe Kosten verursacht werden.

Als Gold-(I)-Verbindungen können Cyanokomplexe (Salze des Anions $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$) oder Sulfatokomplexe (Salze des Anions $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$) eingesetzt werden. Als Gold-(III)-Verbindungen werden ebenfalls vorzugsweise Cyanokomplexe (Salze des Anions $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$) oder Halgenokomplexe (Salze des Anions $[\text{AuX}_4]^-$) sowie Goldhalogenide (AuX_3) verwendet. X stellt hierbei ein Halogen, vorzugsweise Chlor, dar. Darüber hinaus können auch andere Verbindungen des Golds eingesetzt werden, beispielsweise Thiosulfatkomplexe.

Die Konzentration der Goldverbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 20 g/Liter, bezogen auf den Goldgehalt. Eine besonders geeignete Lösung enthält die Goldverbindungen in einer Konzentration von etwa 2 g/Liter, bezogen auf den Goldgehalt.

Die Lösung kann ferner zusätzlich mindestens einen Komplexbildner für andere Metallionen, vornehmlich Schwermetallionen, beispielsweise Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Zinn-, Blei- oder Palladiumionen enthalten. Als Komplexbildner werden unter anderem Aminosäuren, beispielsweise β-Alanindiessigsäure



oder deren Salze verwendet. Auch die erfindungsgemäßen Carbonsäuren bzw. deren Salze können gegebenenfalls als Komplexbildner für die genannten Schwermetallkationen wirken.

Zur Einstellung des pH-Wertes der Lösung dienen vorzugsweise Säuren, beispielsweise Schwefelsäure oder Sulfonsäuren. Unter anderem können Methan-, Benzol-, Toluol- oder Phenolsulfonsäure verwendet werden. Auch Salzsäure kann zum Einstellen des pH-Wertes dienen, vor allem wenn ein Chlorokomplex von Gold verwendet wird.

Neben den genannten Badkomponenten kann die Beschichtungslösung auch den pH-Wert puffernde Substanzen enthalten, beispielsweise einen Citrat- oder Acetatpuffer. Ferner kann die Goldlösung auch weitere Substanzen enthalten.

Die Temperatur der Beschichtungslösung wird je nach der gewählten Badzusammensetzung eingestellt. Als besonders geeignet hat sich eine Temperatur im Bereich von 65 bis 95°C herausgestellt.

Zur Herstellung von elektrischen Schaltungen, beispielsweise von Leiterplatten oder Schaltungsträgern für Halbleiterschaltungen, werden üblicherweise aus Kupfer bestehende Metallstrukturen erzeugt, die zur Bildung der Goldschichten mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zuerst mit Palladiumschichten überzogen werden.

Die Palladiumschichten können durch elektrolytisches oder stromloses Abscheiden aus einer geeigneten Beschichtungslösung gebildet werden. Vorzugsweise kommen hierzu formaldehydfreie Palladiumbäder in Betracht. Besonders geeignet sind Bäder, die als Reduktionsmittel Ameisensäure, deren Salze und/oder Ester enthalten. Derartige Bäder enthalten ferner ein Palladiumsalz und einen oder mehrere stickstoffhaltige Komplexbildner. Der pH-Wert dieser Bäder liegt oberhalb von 4, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 6. Als Palladiumsalze können beliebige Palladiumverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Palladiumchlorid, Palladiumsulfat, Palladiumnitrat oder Palladiumacetat. Als stickstoffhaltige Komplexbildner werden beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 2-Diethylaminoethylamin und Diethylentriamin verwendet.

Andere stromlose Palladiumbeschichtungslösungen enthalten neben einer Palladiumverbindung beispielsweise ein Amin oder Ammoniak, eine Schwefel enthaltende Verbindung und hypophosphorige Säure oder deren Salze als Reduktionsmittel.

Die Palladiumschicht wird entweder direkt auf elektrolytisch oder stromlos gebildete Nickel- oder Kobalt enthaltend

Schichten unterschieden, beispielsweise eine Nickel- bzw. eine Kupfer-Phosphor-Lagerungsschicht, falls eine Kupferoberfläche vorliegt, kann die Palladiumschicht über die eine mittels Ladungsdruckausen gebildete dünne Palladiumschicht aufgetragen werden.

Elektrolytisch abscheidende Oberflächen können mit einem an einen Platin- oder einem an einen Palladiumkathodenpotential versetzten Palladiumbad palladiumiert werden, wenn sie mit einer Grundschicht versehen werden sollen.

Die Beschichtung mit Gold und gegebenenfalls auch mit den anderen Beschichtungsmetallen Palladium, Nickel, Kupfer und Kupfer kann in ähnlichen Tauchanlagen durchgeführt werden. Anstelle eines Tauchprozesses kann jedoch auch eine Beschichtungsmethode angewandt werden, bei der die Werkstücke mit den Lösungen über Sprüh-, Schwall- oder Spritzstrahlen in Kontakt gedrückt werden. Eine bevorzugte Veranordnungsweise besteht darin, Leiterplatten in normaler, richtung und normaler oder vertikaler Lage durch eine Behandlungsanlage hindurchzuführen und die Beschichtungs- lösungen hierher sukzessive über Sprüh-, Schwall- oder Spritzdüsen an die Leiterplattenoberflächen heranzuführen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können feinststrukturierte Schaltungsträger mit oberflächenmontierten Halbleiterschaltkreisen hergestellt werden, bei denen die Schaltkreise über Ball- oder Wedge-Bonds mit korrespondierenden Anschlußplätzen auf dem Schaltungsträger verbunden sind. Derartige Ball- oder Wedge-Bonds können mit dem Thermosonic-Verfahren erzeugt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1:

Ein mit einer Kupferschicht kaschiertes Basismaterial für Leiterplatten aus Epoxidharz/Glasfasergewebe (FR-4) wurde mit einer weiteren 30 µm dicken Kupferschicht mittels elektrolytischer Kupferabscheidung aus einem üblichen schwefelsauren Kupferbad versehen.

Anschließend wurde eine Schichtkombination von 5 µm Nickel und danach 5 µm Gold jeweils elektrolytisch abgeschieden. Die hierfür verwendeten Bäder sind handelsüblich. Danach wurde eine 0,5 µm dicke Palladiumschicht aus einem Bad zur stromlosen Palladiumierung aufgebracht. Das Bad enthielt folgende Badbestandteile:

Palladiumacetat	0,05 Mol/Liter
Ethylendiamin	0,1 Mol/Liter
Natriumformiat	0,2 Mol/Liter
Bernsteinsäure	0,15 Mol/Liter

Der pH-Wert des Bades wurde mit Ameisensäure auf 5,5 eingestellt. Die Badtemperatur betrug 67°C.

Anschließend wurde die Platte in eine wäßrige Lösung mit der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

Natriumgold-(I)-cyanid	3 g/Liter
Natriumformiat	20 g/Liter
β-Alanindiessigsäure	20 g/Liter
pH-Wert	3,5
Temperatur	89°C

Nach 1 Stunde war eine Goldschicht mit einer Dicke von 0,6 µm auf dem Palladium abgeschieden. Die Schicht haftete fest auf der Unterlage. Bei einer Untersuchung der unter der Goldschicht liegenden Metallschichten konnte festgestellt werden, daß die Metallschichten unverändert und insbesondere nicht korrodiert waren.

Beispiel 2:

Kupferleiterbahnen einer Leiterplatte wurden mittels eines üblichen stromlosen Beschichtungsbades mit einer 5 µm dicken Nickel/Phosphor-Schicht versehen. Anschließend wurden die Nickelschichten mit einer 0,5 µm dicken Palladiumschicht überzogen. Danach wurde die Leiterplatte 5 Minuten lang in ein wäßriges Bad mit der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

Natriumgold-(I)-cyanid	2 g/Liter
Salicylsäure	Lösung gesättigt mit Salicylsäure
β-Alanindiessigsäure	20 g/Liter
pH-Wert	2,5
Temperatur	89°C

Die Oberflächen der Leiterbahnen wiesen eine goldfarbene Oberfläche auf. Die Dicke der Goldschicht betrug 0,08 µm. In einer Querschnitt-Untersuchung der Schichtabmination konnte keine Korrosion der Basismetallschichten entdeckt werden. Die Haftung der Goldschicht auf der Unterlage war hervorragend.

Beispiel 3:

Eine Leiterplatte wurde wie in Beispiel 2 vorbereitet und anschließend in eine wäßrige Lösung mit folgender Zusam-

mensetzung eingetaucht.

Kahumgold-(III)-cyanid	3 g/Liter
Phenolsulfonsäure	15 g/Liter
Ameisensäure	10 g/Liter
pH-Wert	1
Temperatur	70°C

Nach einer Beschichtungszeit von 20 Minuten war eine 0,37 µm dicke Goldschicht abgeschieden, die wiederum sehr fest auf der Unterlage haftete. Eine Korrosion der Grundmetalle konnte im Querschliffbild nicht beobachtet werden.

Beispiel 4:

Mittels üblicher Ätzmittel aufgerautes FR4-Laminat mit einer Harzoberfläche wurde mit einem handelsüblichen Palladiumaktivator (Adsorption eines Pd-Komplexes aus wäßriger Lösung und anschließende Reduktion des Komplexes auf der FR4-Oberfläche) behandelt.

Anschließend wurde eine 0,5 µm dicke Palladiumschicht abgeschieden. Das Laminat wurde danach 20 Minuten lang in ein Goldbad mit der Zusammensetzung gemäß Beispiel 2 eingetaucht.

Es wurde eine 0,3 µm dicke festhaftende Goldschicht abgeschieden.

Beispiel 5:

Ein gemäß Beispiel 4 vorbehandeltes Laminat wurde mit einer 0,5 µm dicken Palladiumschicht überzogen. Anschließend wurde eine 0,1 µm dicke, festhaftende Goldschicht abgeschieden, indem das Laminat in ein Bad mit folgender Zusammensetzung eingetaucht wurde:

Gold-(III)-chlorid	1,5 g/Liter
Natriumformiat	20 g/Liter
pH-Wert	3,5
Temperatur	70°C

Vergleichsbeispiel 1:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde auf der elektrolytisch aufgetragenen Kupferschicht nur eine Nickelschicht abgeschieden, nicht jedoch zusätzlich eine Gold- und eine Palladiumschicht.

Auf der Nickelschicht wurde die Goldschicht aus dem erfindungsgemäßen Bad direkt niedergeschlagen.

Die Haftfestigkeit der Goldschicht war wesentlich schlechter als gemäß Beispiel 1, da die Nickelschicht stark korrodierte und sich die Goldschicht daher flitterartig von der Unterlage ablöste.

Vergleichsbeispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde die Goldschicht auf die elektrolytisch aufgetragene Kupferschicht ohne weitere Zwischenschichten direkt abgeschieden. Die Kupferschicht korrodierte stark. Durch die Auflösung von Kupfer im Goldbad wurde die Goldabscheidung inhibiert. Die Abscheidungsgeschwindigkeit verlangsamte sich schnell bis der Prozeß zum Stillstand kam.

Vergleichsbeispiel 3:

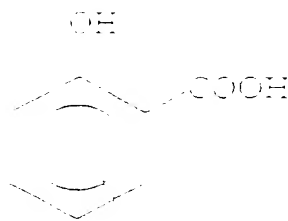
Beispiel 3 wurde wiederholt. Anstelle der in Beispiel 3 angegebenen Zusammensetzung für das Goldbad wurde jedoch eine Zusammensetzung gewählt, bei der kein Natriumformiat verwendet wurde.

Es konnte keine Goldabscheidung beobachtet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Goldschichten auf einem eine Palladiumoberfläche aufweisenden Werkstück, bei dem

a) eine wäßrige Lösung, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Gold-(I)- oder Gold-(III)-Ionen enthaltenden Verbindungen, und zusätzlich mindestens eine organische Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Ameisensäure, aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel



R1...R4

wobei R1, R4 = H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, OH sind, sowie Salzen, Estern oder Amiden dieser Verbindungen, verwendet wird.

b) die Lösung mit pH-Einstellmitteln auf einen pH-Wert von 1 bis 6 eingestellt wird und

c) das Werkstück mit der Lösung in Kontakt gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Salicylsäure verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung auf einen pH-Wert von 3 bis 3,5 eingestellt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumschichten mittels eines elektrolytischen oder stromlosen Abscheidungsverfahrens gebildet werden.

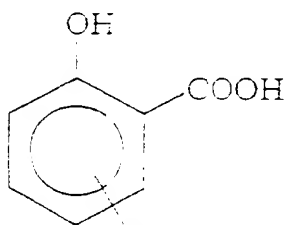
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumschichten auf elektrolytisch oder stromlos abgeschiedene Nickel oder Kobalt enthaltende Schichten auf dem Werkstück abgeschieden werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumschichten nach vorausgegangener Aktivierung auf elektrisch nichtleitenden Oberflächen des Werkstückes abgeschieden werden.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur wäßrigen Lösung zusätzlich mindestens ein Komplexbildner für Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Zinn-, Blei- oder Palladiumionen zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Gold-(I)-Verbindungen Salze der Anionen $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ oder $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ und als Gold-(III)-Verbindungen Salze der Anionen $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ oder $[\text{AuX}_4]^-$ oder AuX_3 verwendet werden, wobei X = F, Cl, Br oder I ist.

9. Wäßrige Lösung zum Herstellen von Goldschichten auf einem Werkstück, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Gold-(I)- oder Gold-(III)-Ionen enthaltenden Verbindungen, mit einem pH-Wert von 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich mindestens eine organische Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Ameisensäure, aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel



R1...R4

wobei R1...R4 = H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, OH sind, sowie Salzen, Estern oder Amiden dieser Verbindungen, enthält.

10. Lösung nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Salicylsäure als aromatische Carbonsäure.

11. Lösung nach einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert von 3 bis 3,5 aufweist.

12. Lösung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, gekennzeichnet durch mindestens einen zusätzlich enthaltenen Komplexbildner für Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Zinn-, Blei- oder Palladiumionen.

13. Lösung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Gold-(I)-Verbindungen Salze der Anionen $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ oder $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ und als Gold-(III)-Verbindungen Salze der Anionen $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ oder $[\text{AuX}_4]^-$ oder AuX_3 enthalten sind, wobei X = F, Cl, Br oder I ist.

- Leerseite -